Nº D'ORDRE
9.

THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

PAR

Mlle Marcelle FRANCK

Licenciée ès sciences
Ingénieur-Chimiste
Préparateur à la Faculté des Sciences de Besançon

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU NITRATE DE THORIUM
2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le novembre 1919 devant la Commission d'Examen

MM. FOURNIER, *Président*
BOUTROUX, CHAUVENET, *Examinateurs*

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1919

N° D'ORDRE :
9.

THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

PAR

Mlle Marcelle FRANCK

Licenciée ès sciences
Ingénieur-Chimiste
Préparateur à la Faculté des Sciences de Besançon

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU NITRATE DE THORIUM
2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le novembre 1919 devant la Commission d'Examen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MM. FOURNIER. *Président*
BOUTROUX, CHAUVENET, } *Examinateurs*

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
—
1919

UNIVERSITÉ DE BESANÇON

FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN

MM.

FOURNIER (✻, O. I.).

DOYENS HONORAIRES

BOUTROUX (✪ I.).
MAGNIN (✻, ✪ I.).

ASSESSEUR

ANDRADE (✪ I.).

PROFESSEURS

LEBEUF (✻, ✪ I.), Astronomie.
TRAYNARD (✪ A.), Calcul différentiel et intégral.
ANDRADE (✪ I.), Mécanique rationnelle et appliquée.
CHAUDIER, Physique.
BOUTROUX (✻, ✪, I.), Chimie générale.
TISSIER (✻, ✪ I.), Chimie appliquée (en congé).
CHAUVENET (✪ I.), Chargé du Cours de Chimie appliquée.
FOURNIER (✪ I.), Géologie et Minéralogie.
CHARBONNEL-SALLE (✪ I.), Zoologie.
MAGNIN (✻, ✪ I.), Botanique.
PARMENTIER (✪ I.), Botanique agricole.
X..., Chronométrie.

SECRÉTAIRE DE L'UNIVERSITÉ

SUFFREN (✪, I.).

A

MONSIEUR ED. CHAUVENET,

CHARGÉ DE COURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

En témoignage de mes
sentiments reconnaissants.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU

NITRATE DE THORIUM

INTRODUCTION

La chimie du thorium a fait de rapides progrès depuis ces quinze dernières années. MM. G. Urbain, Matignon et Delepine, Barre, Ed. Chauvenet, etc., ont contribué dans une large mesure à augmenter nos connaissances sur cet élément et sur ses combinaisons. Cependant, l'étude de certains sels de thorium reste encore à faire, et parmi ces derniers figuraient les nitrates.

Je me suis efforcée de développer et de préciser la chimie de ces combinaisons, d'abord en mettant au point leur mode de formation et de décomposition et en étudiant ensuite certaines de leurs propriétés.

Dans le premier chapitre, je décris la préparation des nitrates, soit neutres, soit basiques ; dans le chapitre suivant, j'indique les résultats de l'étude thermochimique de certaines des combinaisons obtenues ;

Dans le troisième chapitre, je donne les mesures relatives à la dissociation de l'hydrate à 5 molécules d'eau ;

Enfin j'étudie l'hydrolyse du nitrate neutre, soit à la lumière blanche, soit à la lumière ultra-violette.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Besançon, sous la direction de M. Ed. Chauvenet, directeur du laboratoire ; nous sommes heureuse de lui exprimer ici notre plus vive reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer pendant notre travail.

CHAPITRE I

Nitrates de thorium

1° Obtention des nitrates. — La plupart des nitrates neutres existent à l'état hydraté; pendant longtemps les nitrates alcalins, alcalino-terreux, d'argent et de plomb étaient seuls connus à l'état anhydre [1]. Cependant, à plusieurs reprises, des recherches ont été effectuées dans le but d'obtenir les nitrates anhydres des autres éléments.

Dès 1879, Ditte [2] essaie de déshydrater les nitrates des métaux suivants : manganèse, aluminium, zinc, uranium, cuivre, fer, nickel, cobalt, en les traitant à chaud par l'acide nitrique concentré; mais, par ce procédé, il n'obtient que des nitrates moins hydratés, sans jamais isoler un nitrate neutre. L'écueil auquel Ditte se heurta fut le suivant : l'eau des nitrates cristallisés diluait l'acide nitrique employé.

Plus récemment, MM. Guntz et Martin [3] ont tenté d'éviter cet inconvénient en employant de l'acide azotique en présence d'un excès d'anhydride; par ce procédé, ils ont obtenu les nitrates anhydres de cuivre, manganèse, nickel, cobalt; ils ont essayé en outre, mais sans succès, de traiter par cette méthode les nitrates de chrome et de fer, très solubles dans l'acide nitrique. Ces savants espéraient obtenir ces produits cristallisés en envoyant dans leur dissolution des quantités croissantes d'anhydride N^2O^5; mais ces travaux, rendus pénibles par la manipulation de ce gaz, ont été abandonnés. MM. Guntz et Martin ont remplacé l'action

(1) Markétos, C. R 1912.
(2) Ditte, C. R. 1879, p. 643.
(3) *Bull soc. chimique*, 1909.

déshydratante de N^2O^5 par celle de solvants anhydres à grand pouvoir ionisant comme l'acétone, le benzonitrile, l'ammoniac [1], mais les nitrates anhydres qu'ils ont obtenus étaient impurs, car le solvant employé y restait fixé en assez grande quantité.

Enfin, en 1912, M. Markétos a isolé les nitrates anhydres de zinc et d'uranyle par un procédé plus simple [2].

Quand on traite un nitrate hydraté par la chaleur, on n'obtient généralement pas un corps anhydre, mais bien un nitrate basique; ceci s'explique par le fait que le corps retient plus énergiquement les dernières traces d'eau que les radicaux NO^3. Ce phénomène est observé pour $(NO^3)^2Mg$, $6H^2O$, qui, vers 350°, perd NO^3 et conserve de l'eau.

M. Markétos a employé pour l'obtention de ces nitrates, le procédé qui a servi à la déshydratation des chlorures, lequel consiste à chauffer le corps hydraté dans une atmosphère d'acide correspondant.

Cette opération est délicate pour plusieurs raisons : d'une part, le domaine de stabilité des nitrates ainsi obtenus est extrêmement étroit; d'autre part, le courant d'acide azotique doit être rigoureusement sec, ce qu'on réalise en ajoutant à l'acide nitrique fumant de l'acide sulfurique concentré.

Malgré les travaux de mes devanciers, plusieurs nitrates neutres anhydres ne sont pas encore connus; certains ont été cependant étudiés, tel celui de zirconium; tout récemment, M. Ed. Chauvenet a démontré, en effet, que ce corps ne peut pas exister. Quant à celui de thorium, son étude était encore à faire. Nos connaissances sur cette combinaison étaient bien incomplètes :

En effet, le nitrate de thorium anhydre n'est pas connu; d'autre part, Clève [3] signale l'existence d'un nitrate à 12 molécules d'eau, obtenu sous forme de cristaux en larges

(1) *Bull. soc. chimique*, 1910.
(2) C. R. 1912.
(3) Clève, *Ber. Chem. Gesell.*, 33, 1900.

tables, en évaporant à froid, sur l'acide sulfurique, une solution saturée de nitrate de thorium. Fushe (1) signale de son côté un hydrate à $6H^2O$, lequel s'obtiendrait sous forme de prismes tétragonaux en évaporant une solution concentrée et chaude de nitrate de thorium.

J'ai repris l'étude de ces corps en opérant d'abord dans les conditions indiquées par ces auteurs; à plusieurs reprises et dans des conditions différentes (température, concentration), j'ai fait évaporer à froid sur l'acide sulfurique une dissolution saturée de nitrate de thorium. Plusieurs analyses des cristaux déposés successivement, après concentration suffisante des eaux-mères, ont prouvé que ce corps n'était autre que le nitrate à 5 molécules d'eau.

Je n'ai jamais obtenu le nitrate à 12 molécules signalé par Clève; quant au corps à $6H^2O$, il ne peut vraisemblablement pas exister, car il est peu probable qu'une solution concentrée et chaude laisse déposer un hydrate plus riche en eau que celui qu'abandonne la dissolution froide.

Nous arrivons donc à la conclusion suivante : le seul nitrate obtenu par évaporation des solutions concentrées est le corps à 5 molécules d'eau. En suivant les méthodes indiquées par les auteurs précités, nous sommes arrivée à obtenir des nitrates moins hydratés ainsi que des nitrates basiques que nous avons étudiés.

Le nitrate de thorium $(NO^3)^4Th$, $5H^2O$, donne facilement des produits basiques sous l'action de la chaleur. Enfin, suivant les conditions expérimentales, on obtient des corps de compositions différentes.

Dosage du thorium. — Le thorium est dosé sous forme de thorine ThO^2. On dissout un poids p de nitrate dans un volume déterminé d'eau distillée; on neutralise par l'ammoniaque un volume déterminé de la dissolution jusqu'à

(1) Fushe, *Z. Angew. Chem.*, 115, 1897.

réaction fortement alcaline. Le précipité obtenu est de l'hydrate $Th(OH)^4$, celui-ci est lavé plusieurs fois à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que les eaux de lavages ne contiennent plus de traces d'impuretés. Le précipité est desséché, puis calciné dans un creuset de platine préalablement taré. L'hydrate est transformé, à température élevée, en thorine ThO^2. Le poids de ThO^2 donne le poids de thorium pour p grammes de substance et, par suite, le poids de thorium pour 100 grammes.

Résultat analytique : Moyenne de plusieurs analyses : 40,34 %.

Dosage de l'acide nitrique. — Le dosage de l'acide nitrique a été fait par le procédé Schlösing, lequel consiste à mesurer le volume d'oxyde NO que met en liberté un poids connu de nitrate décomposé. La quantité de NO obtenue permet de calculer le poids d'acide pour 100 gr. du sel.

Pour atténuer les erreurs expérimentales, dues en particulier à la lecture des volumes sous des pressions différentes, j'ai fait le dosage de l'acide nitrique du nitrate de thorium, et les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec une dissolution titrée de nitrate de potassium.

J'ai procédé de la manière suivante : dans un ballon mis en communication avec un tube à dégagement arrivant sur la cuve à mercure et recouvert d'une éprouvette graduée, on a introduit un mélange de chlorure ferreux et d'acide chlorhydrique, lequel a été porté à l'ébullition jusqu'à expulsion complète de l'air. A ce moment, on verse un volume connu d'une dissolution titrée de nitrate de potassium et l'on recueille le gaz dégagé dans l'éprouvette graduée, soit v le volume de NO, la réaction est la suivante :

$$NO^3K + 3\,FeCl^2 + 4\,ClH = 3\,FeCl^3 + 2\,H^2O + ClK + NO$$

On recommence l'opération en introduisant dans l'appareil préalablement débarrassé d'air n^{cm^3} de la dissolution de

p grammes de nitrate dans un volume déterminé d'eau distillée.

Comme précédemment, un volume V de gaz est recueilli. Les deux opérations étant faites dans des conditions expérimentales comparables, on a par la relation :

$$\frac{0{,}062}{p} = \frac{x}{V}$$

le poids x de NO^3 contenu dans le volume prélevé de la dissolution et par suite le poids Π pour 100 gr. de sel.

Résultat : Moyenne de plusieurs analyses : 43,83 %.

	Calculé pour $(NO^3)^4$ Th, $5H^2O$	Trouvé
NO^3 %	43,47	43,83
Th %	40,75	40,34
H^2O %	15,78	15,83 (par différence)

C'est donc bien l'hydrate de $5H^2O$ que nous avons obtenu.

Nous allons voir que ce corps peut fournir des nitrates différents suivant les conditions expérimentales auxquelles on le soumet :

I. Le vide à température ordinaire;

II. Des températures dans un courant d'air sec débarrassé de CO^2;

III. Des températures variables dans un courant de vapeurs nitriques.

I. *Dans le vide à température ordinaire.* — On a cherché si le corps $(NO^3)^4$ Th, $5H^2O$ se transformait dans le vide sec.

Pour cela, un poids p de sel très finement pulvérisé a été placé dans un dessiccateur dans lequel le vide a été fait. Le poids p étant resté constant, même après plusieurs jours, nous pouvons conclure que l'hydrate à $5H^2O$ est stable dans le vide à la température ordinaire.

II. *Action de la chaleur (températures variables) dans un courant d'air sec débarrassé de CO^2.* — Le dispositif que

nous avons utilisé dans cette série d'expériences a été le suivant : Le nitrate pulvérisé est placé dans une nacelle de porcelaine préalablement tarée (toutes les pesées ont été faites à l'abri de l'air). Cette nacelle est introduite dans un tube de verre à bouchons rodés et tubulés de manière à supprimer l'emploi du liège ou du caoutchouc, attaquables par l'acide nitrique.

Ce tube est placé dans un bain d'huile dont on peut maintenir la température constante par l'emploi d'un régulateur à mercure. On porte la substance à des températures variables et l'on fait arriver dans le tube un courant d'air traversant une série de colonnes et laveurs destinés à absorber CO^2 et H^2O.

L'air arrive ainsi purifié dans le tube contenant la nacelle. A sa sortie, l'air barbote dans un laveur contenant un volume déterminé de potasse titrée destinée à donner, par un simple dosage volumétrique, la quantité d'acide nitrique entraîné et provenant de la décomposition éventuelle du nitrate sous l'action de la chaleur. A la suite, enfin, se trouve un flacon de sûreté mis en communication avec une trompe à eau.

Nous avons porté le sel de thorium à 5 molécules d'eau à des températures croissantes, et nous avons étudié les corps obtenus dans chaque opération.

1° *A 50°*. — Nous constatons qu'un poids *p* de substance portée à 50° pendant plusieurs jours ne subit pas de variations.

2° *A 80°*. — Par contre, si on élève la température à 80°, on constate une perte de poids; cette variation est faible, et plusieurs jours sont nécessaires pour obtenir l'arrêt complet de la transformation.

Dans ces conditions, la substance a subi une perte d'environ 6,59 %, laquelle est due, soit au départ d'eau, soit à celui d'acide nitrique, soit à un départ simultané. Le dosage volumétrique de la solution titrée de potasse ne révèle au-

cune trace d'acide, ce qui prouve que la variation de poids correspond uniquement à l'élimination d'eau.

Les données fournissent une indication sur la composition du corps qui s'est formé à 80°.

Le nitrate $(NO^3)^4$ Th, $5H^2O$ contient 15, 78 °/₀ d'eau, c'est-à-dire par molécule $\frac{15,78}{5} = 3,15$ °/₀. La perte étant de 6,59 °/₀, le corps obtenu correspondrait en première approximation au nitrate à $3H^2O$.

Ce résultat a été confirmé par l'analyse du produit.

Dosage du thorium. — Résultat : moyenne de plusieurs analyses : 43,65 °/₀.

Le dosage de l'acide nitrique est inutile, puisque ce corps n'a pas été éliminé.

L'analyse correspond bien au produit $(NO^3)^4$ Th, $3H^2O$.

	Calculé	Trouvé
NO^3 °/₀	46,39	
Th °/₀	43,49	43,65
H^2O °/₀	10,12	

3° *A 125°.* — J'opère, comme précédemment, avec un poids *p* de substance à la température constante de 125°. De fréquentes pesées, effectuées périodiquement, montrent que le nitrate subit une perte. Après plusieurs jours, le poids reste constant.

La perte a été de 33,29 °/₀; d'autre part, la solution de potasse titrée contient de l'acide nitrique évalué à 10 °/₀ environ après dosage volumétrique.

Analyse de ce corps (soluble dans l'eau).

Dosage du thorium. — Th = 60,57 °/₀.

Dosage de l'acide nitrique. — Par le procédé Schlösing, on trouve : 32,22 °/₀.

La composition du corps pour 100 correspond donc à :

Th. :	60,57 °/₀
NO^3 :	32,22 °/₀
$H^2O + O$	7,21 °/₀ par différence

Ces résultats permettent d'établir la formule ; le calcul donne pour un Th :

$$(NO^3)^{1,99}\ Th.,\ 1{,}53\ H^2O + O$$

corps qu'on peut considérer comme correspondant à la formule :

$$(NO^3)^2\ (Th\ O)\ 0{,}5\ H^2O \text{ (nitrate de thoryle)}$$

En effet :

	Calculé	Trouvé
NO^3 %	32,33	32,22
Th %	60,62	60,57
$O + H^2O$ %	7,04	7,21 par différence

4° *A 150°*. — On opère de la même manière ; jusqu'à 150° on n'observe aucune perte ; le produit ne commence à s'altérer qu'à cette température, laquelle a été maintenue fixe jusqu'à obtention de poids constant. La nouvelle substance est insoluble dans l'eau ; les moyens d'analyse employés jusqu'ici ne convenant donc plus, j'ai dû procéder différemment.

Dosage du thorium. — Par calcination, le nitrate de thorium perd son acide nitrique et son eau ; il suffit donc de porter à haute température un poids *p* du corps pour le transformer en thorine $Th\ O^2$. Le poids de thorine obtenue donne la quantité de thorium pour 100 gr. de substance.

Résultat : moyenne de plusieurs analyses : 68,73 %.

Dosage de l'acide nitrique. — Le corps est soluble dans l'acide chlorhydrique.

J'emploie pour ce dosage le procédé Schlösing un peu modifié.

On dissout un poids *p* de substance dans l'acide chlorhydrique à chaud, et c'est cette dissolution chlorhydrique qu'on analyse par le procédé Schlösing. J'ai vérifié par

une expérience préliminaire que ClH même concentré ne modifiait pas la composition du produit.

Résultat : moyenne de plusieurs analyses : 4,85 %.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

NO^3 %	4,85
Th %	68,73
H^2O et O %	26,42 par différence

Ces nombres permettent d'établir la formule du corps :

$$(NO^3)^1\ Th^{3,77}\ O^{0,5},\ 17,5\ H^2O$$

ou, en rendant les coefficients entiers :

$$[(NO^3)^2\ (Th\ O)]^3\ 13\ Th\ O^2,\ 44\ H^2O$$

5° *A 180°*. — En opérant comme précédemment à 180°, on obtient un nitrate soluble dans l'acide chlorhydrique.

Dosage du thorium. — Par calcination, le poids du thorium trouvé est : 80,08 %.

Dosage de l'acide nitrique. — Le procédé Schlösing donne : 3,95 %.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

NO^3 %	3,95
Th %	80,08
H^2O et O %	15,97 par différence

lesquels conduisent à assigner au corps engendré la formule suivante :

$$(NO^3)^2\ (Th\ O)\ 10\ Th\ O^2,\ 7\ H^2O$$

6° *A 220°*. — Le nitrate obtenu est encore soluble dans ClH.

Dosage du thorium. — Par calcination, on trouve : 82,01 %.

Dosage de l'acide nitrique. — Le dosage donne : 1,07 %.
Les résultats d'analyse étant :

NO^3 %	1,07
Th %	82,01
H^2O et O %	16,92

conduisent à la formule :

$$(NO^3)^2\ (Th\,O)\ 3\tfrac{9}{9}\ Th\,O^2,\ 3\,1\ H^2O$$

Comme on le voit, l'élévation de température produit des nitrates (mélanges ou combinaisons) de moins en moins riches en acide nitrique, et on peut prévoir qu'à une température suffisamment élevée, on arrivera à l'obtention d'un corps complètement débarrassé d'acide et d'eau.

7° *A 250°*. — L'analyse du corps obtenu donne les résultats suivants :

NO^3 %	0,64
Th %	84,01
H^2O et O %	15,26 par différence

soit :

$$(NO^3)^2\ (Th\,O),\ 7\,1\ Th\,O^2,\ 2\,6\ H^2O$$

8° *A 360°*. — A cette température, le corps obtenu ne contient ni acide nitrique ni eau, et l'analyse montre que la substance n'est autre que la thorine ThO^2.

En résumé, cette première série d'expériences nous a permis d'obtenir un certain nombre de combinaisons hydratées soit neutres, soit basiques, et nous avons pu vérifier, en outre, que les nitrates se conduisent comme les sulfates et l'oxyde de thorium (travaux de MM. Wyrouboff et Verneuil et Ed. Chauvenet), à savoir qu'ils donnent volontiers des produits très condensés. Il n'est pas absolument certain d'ailleurs que les corps obtenus à partir

de 200° soient des combinaisons ; en effet, ce sont les arrêts observés dans la décomposition qui nous ont conduite à les caractériser ; or, il est possible que l'arrêt ne soit qu'apparent, car la vitesse de décomposition est très faible. Mais ce doute ne semble pas devoir exister en ce qui concerne les arrêts produits aux températures inférieures à 200°, attendu que les vitesses de décomposition sont bien plus rapides. Enfin le mode de décomposition du nitrate neutre hydraté nous laisse déjà penser que l'existence du nitrate neutre anhydre est peu certaine.

III. — *Action de la chaleur dans un courant de vapeurs nitriques.* — Dans une deuxième série d'expériences, nous avons tenté d'amoindrir la perte en acide en opérant dans les vapeurs d'acide nitrique.

A 80°, dans un courant d'air sec, le sel $(NO^3)^4$ Th, 5 H^2O perd 2 molécules d'eau ; à 125°, dans les mêmes conditions, ce corps perd de l'eau en plus grande quantité en même temps que de l'acide nitrique.

C'est donc entre 80° et 125° que nous opérerons dans le but d'obtenir un corps possédant moins de 3 molécules d'eau, tout en conservant son acide nitrique.

Pour cela, nous appliquerons la loi d'action de masse : une élévation de température entraîne une élimination d'eau et d'acide ; pour éviter la perte d'acide correspondant à cette température, nous augmentons la pression d'acide nitrique qui s'opposera à la dissociation.

Le dispositif employé est le suivant : la substance placée dans une nacelle est chauffée dans le tube à bouchons de verre, à l'aide d'un bain d'huile, les différentes parties de l'appareil sont réunies par des joints de plâtre pour éviter l'attaque par l'acide nitrique. Un courant de CO^2 barbote dans un laveur contenant de l'acide nitrique fumant que j'ai préparé avec des corps rigoureusement purs et secs. Ce laveur est maintenu au bain-marie à une tempé-

rature voisine de 30°. Les vapeurs nitriques entraînées par CO^2 traversent le tube contenant la substance et arrivent à la sortie du tube dans un laveur à potasse où elles sont absorbées.

J'ai opéré à des températures variables, cherchant à obtenir des corps de moins en moins riches en eau.

A 110°. — J'ai maintenu la substance à 110° pendant plusieurs semaines.

Le produit obtenu étant soluble dans l'eau, j'ai fait une dissolution de p grammes de nitrate dans un volume v d'eau distillée.

Dosage du thorium. — Par précipitation de l'hydrate, on trouve un poids de thorium égal à : 44,91 %.

Dosage de l'acide nitrique. — Par le procédé Schlösing on trouve : 48,80 %.

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

NO^3 %	48,80
Th %	44,91
H^2O %	6,29 par différence

données qui permettent d'établir la formule :

$$(NO^3)^4\ Th,\ 2\ H^2O$$

L'analyse répond bien à ce corps. En effet :

	Calculé	Trouvé
NO^3 %	48,01	48,80
Th %	45,01	44,91
H^2O %	6,98	6,29

J'ai essayé de pousser la déshydratation jusqu'à obtention du nitrate anhydre.

En opérant comme précédemment dans les vapeurs nitriques, à des températures supérieures à 110°, j'ai constaté

que le départ d'eau est accompagné de celui d'acide. J'ai modifié la méthode de M. Markétos en opérant dans des vapeurs nitriques sous pression.

Entre la bombe génératrice de CO^2 et le laveur à acide nitrique, j'ai intercalé une colonne de mercure de 10^{cm}. L'appareil ainsi disposé, j'ai porté le nitrate $(NO^3)^4$ Th, 5 H^2O à 130°.

Après plusieurs semaines, la substance n'avait perdu que 10 % environ de son poids et contenait encore de l'eau.

En élevant la température à 140°, on obtenait un corps ayant perdu environ 17 % de son poids, perte correspondant à un départ d'eau et d'acide.

En réduisant le champ des observations entre 130 et 140°, on trouve des résultats identiques.

J'ai essayé de modifier ce procédé en chauffant le nitrate, non plus dans des vapeurs nitriques sous pression, mais dans une atmosphère de NO^2 sec. Dans ces conditions, on aboutissait aux mêmes résultats que précédemment et il a été impossible d'obtenir le sel anhydre.

On peut résumer ces observations dans le tableau suivant :

		Produits obtenus
à 80°	dans un courant d'air sec	$(NO^3)^4$ Th, 3 H^2O
à 110°	dans un courant de NO^3H	$(NO^3)^4$ Th, 2 H^2O
à 125°	dans un courant d'air sec	$(NO^3)^2$ (Th O), 0,5 H^2O
à 150°	—	$[(NO^3)^2$ (Th O)$]^2$, 13 ThO^2, 44 H^2O
à 180°	—	$(NO^3)^2$ (Th O), 10 ThO^2, 7 H^2O
à 220°	—	$(NO^3)^2$ (Th O), 39 ThO^2, 31 H^2O
à 260°	—	$(NO^3)^2$ (Th O), 71 ThO^2, 26 H^2O
à 360°	—	ThO^2

2° Étude thermochimique. — Seuls les nitrates suivants sont solubles dans l'eau :

$(NO^3)^4$ Th, 5 H^2O
$(NO^3)^4$ Th, 3 H^2O
$(NO^3)^4$ Th, 2 H^2O
$(NO^3)^2$ (Th O), 0,5 H^2O

La dissolution des autres dans ClH étant trop lente, il n'a pas été possible d'en faire l'étude thermochimique.

Ces calculs, ainsi que l'étude de la tension de dissociation du nitrate $(NO^3)^4$ Th, $5H^2O$, que nous verrons au chapitre II, nous permettront de calculer la chaleur de fixation de l'eau.

Chaleur de dissolution du nitrate $(NO^3)^4$ Th, $5H^2O$. — On détermine la chaleur moléculaire de dissolution de ce corps à l'aide du calorimètre.

Un calorimètre en platine est placé dans l'enceinte calorimétrique isolatrice. On introduit un volume déterminé d'eau distillée, et un thermomètre divisé en centièmes de degré permet de suivre les variations de température.

On note, pendant 10 minutes et pour chaque minute, la température de l'eau ; au bout de ce temps, on introduit un poids p de nitrate et on note les variations de température ; on constate que la dissolution dégage de la chaleur; lorsqu'elle est terminée, on note pendant 10 minutes la température.

Ces variations, avant et après la dissolution, permettent, en construisant une courbe, de corriger la chaleur de dissolution trouvée à laquelle s'ajoute ou se retranche la chaleur provenant de la variation de la température extérieure.

Pour construire cette courbe, on porte en abscisses les variations moyennes de températures et en ordonnées les variations correspondantes pendant une minute moyenne. La correction est basée sur la loi de Newton : les refroidissements sont proportionnels aux temps. En tenant compte de la valeur en eau du système calorimètre et thermomètre, la chaleur de dissolution Q, exprimée en grandes calories, vaut :

$$Q = + 1^c 803 \text{ à } 12^o 43$$
$$Q = + 1^c 875 \text{ à } 11^o 66$$

Chaleur de dissolution de $(NO^3)^4$ Th, $3H^2O$. — La chaleur de dissolution moléculaire, effectuée comme pour le nitrate à 5 molécules d'eau, indique que le corps se dissout en dégageant de la chaleur. La valeur q de la chaleur de dissolution moléculaire est $+ 12^{cal}884$ (moyenne de plusieurs expériences).

Chaleur de dissolution de $(NO^3)^4$ Th, $2H^2O$.

$$Q = + 10^c\,27 \text{ à } 11^c\,45$$
$$Q = + 9^c\,95 \text{ à } 18^c\,57$$

Chaleur de dissolution de $(NO^3)^2$ (Th O), $o,5\ H^2O$.

$$Q = + 15^c\,80 \text{ à } 11^c\,55$$

Ces mesures permettent de calculer la chaleur de fixation de l'eau de constitution.

La chaleur de dissolution variant avec la température, je prends la moyenne des résultats trouvés.

La chaleur de dissolution du nitrate à 5 molécules d'eau est donc :

$$\frac{1^c\,803 + 1^c\,875}{2} = 1^c\,839$$

celle du nitrate à 3 molécules vaut 12^c884.

La chaleur de fixation d'une molécule d'eau a pour valeur :

$$\frac{12^c\,884 - 1^c\,839}{2} = 5^{cal}\,52$$

Nous allons vérifier ce résultat dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

Tension de dissociation de $(NO^3)^4$ Th, $5H^2O$

Je rappelle que lorsqu'on chauffe le nitrate de thorium $(NO^3)^4$ Th, $5H^2O$ à une température inférieure à 120° on constate que ce corps perd de l'eau seulement.

Il m'a paru intéressant de mesurer les tensions de dissociation de l'hydrate à $5H^2O$ et d'évaluer la chaleur moyenne de fixation d'une molécule d'eau par application de l'équation de Clapeyron.

L'opération doit être conduite en partant d'un corps dont la constitution est connue de façon très précise; dans ce but, une certaine quantité de nitrate a été spécialement préparée avec le plus grand soin, puis desséchée dans le vide sec et analysée.

Le dispositif que j'ai employé pour faire ces mesures comprend deux boules de verre identiques, reliées entre elles par un tube manométrique. L'appareil est soigneusement nettoyé à l'eau distillée, puis séché à l'étuve, lavé ensuite à l'alcool et à l'éther. Quand le tensimètre est sec, on introduit dans le manomètre du mercure propre et sec, celui-ci a été plusieurs fois lavé à l'eau acidulée par l'acide azotique, puis porté à l'étuve. On introduit ensuite, dans une des boules, le nitrate à dissocier et, dans l'autre, un volume de mercure égal à celui qu'occupe le corps.

L'appareil est placé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin et on fait le vide cathodique. Le mélange réfrigérant est nécessaire pour éviter la dissociation du corps sous l'action du vide à la température ordinaire. Quand le vide est suffisant, on ferme avec précaution le

tensimètre. Cette opération délicate présente une réelle difficulté et j'ai dû m'exercer pendant plusieurs jours au travail du verre dans le vide avant de pouvoir fermer le tensimètre en évitant l'entrée de l'air, ne fût-ce qu'à l'état de traces. A ce moment, le niveau du mercure est le même dans les deux branches du manomètre. Si on porte l'appareil à des températures croissantes, la dissociation se produit et la pression augmente avec la température; on observe et on mesure une dénivellation du mercure à l'aide du cathétomètre. Pour faire des observations précises, il est indispensable que les températures soient constantes; j'ai employé, à cet effet, le dispositif suivant : c'est une cuve en tôle à soudures autogènes, remplie d'huile de ricin et cintrée de manière à laisser le manomètre à l'extérieur; elle est entourée de feutre, afin de conserver la chaleur fournie par un système à régulateur de température.

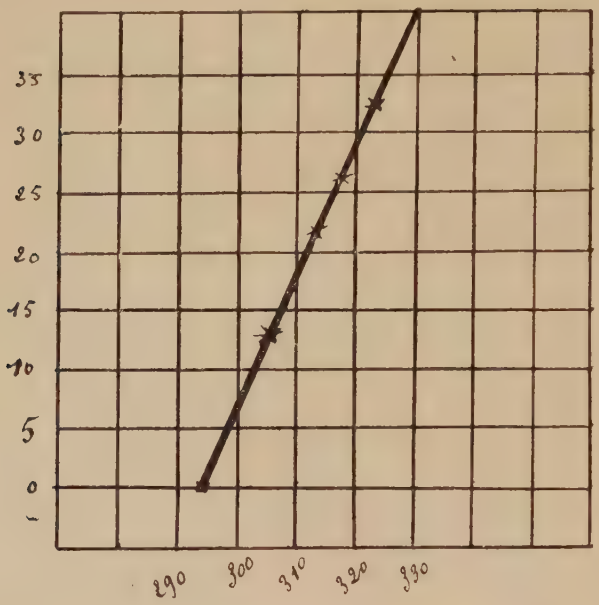
L'appareil étant placé dans une position fixe, on vise le niveau du mercure dans une des branches manométriques à l'aide du cathétomètre et on lit la division correspondante. On porte le corps à des températures croissantes; la dissociation se produit et on observe au cathétomètre les dénivellations. Les nombres adoptés sont donnés par trois lectures identiques.

Voici les résultats obtenus :

TEMPÉRATURES		
réelles t	absolues T	pressions p
22°	295°	0
34°	307°	14^{mm}
41°	314°	22^{mm}
44°	317°	26^{mm}
49°	322°	34^{mm}
55°	328°	40^{mm}

J'ai représenté ces résultats par une courbe dont les abscisses indiquent les températures absolues, les ordon-

nées indiquent les tensions mesurées. Les points obtenus sont sensiblement en ligne droite.



Ces résultats m'ont permis d'appliquer la formule de Clapeyron.

En désignant par Q la chaleur de formation d'une combinaison, p et p_1 les tensions de dissociation correspondant aux températures absolues T et T_1, la formule de Clapeyron, rapportée à 1 gr. de substance, est la suivante :

$$Q = \frac{TT_1}{T-T_1} \log \frac{p}{p_1} \frac{10333}{425 \times 273 \times 1{,}293 \times d}$$

Si l'on rapporte tout au poids moléculaire, l'équation devient :

$$Q = \frac{TT_1}{T-T_1} \log \frac{p}{p_1} \frac{10333\ Vm}{425 \times 273}$$

l'expression $\frac{10333\ Vm}{425 \times 273}$ est une constante pour tous les gaz, elle est sensiblement égale à 2, et l'équation devient :

$$Qm = 2\,\frac{TT_1}{T\text{-}T_1}\log\,\frac{p}{p_1}$$

Qm est la chaleur moléculaire en petites calories ; si Q exprime la chaleur moléculaire en grandes calories, on a :

$$Q = \frac{2}{1000}\,\frac{TT_1}{T\text{-}T_1}\log\,\frac{p}{p_1}$$

Si on remplace dans cette formule TT_1 et pp_1 par les valeurs déterminées expérimentalement, on trouve pour deux températures voisines 307 et 314° :

$$Q = \frac{2}{1000} \times \frac{314 \times 307}{7}\log\,\frac{22}{14}\ 5^{Cal}\,40$$

Ce nombre est très voisin de celui que nous avons trouvé expérimentalement, qui est $5^{cal}52$.

CHAPITRE III

Hydrolyse du nitrate de thorium $(NO^3)^4\ Th,\ 5\ H^2O$

On sait que lorsqu'on dissout un sel faible dans l'eau, les ions libres réagissent partiellement avec le solvant, pour régénérer une partie de l'acide et de la base qui ont donné naissance au sel; c'est le phénomène très général de l'hydrolyse.

Ayant obtenu par l'action de la chaleur sur le nitrate neutre à $5H^2O$ un oxy-nitrate ou nitrate basique de thorium $(NO^3)^2\,(ThO)$, $o,5\,H^2O$, il m'a paru intéressant de rechercher si cette même combinaison peut prendre naissance en dissolution à froid soit à la lumière blanche, soit à la lumière ultra-violette.

Théoriquement, l'eau peut réagir sur le nitrate de thorium de la manière suivante :

$$(NO^3)^4\ Th + H^2O \rightleftarrows Th\begin{matrix}OH\\(NO^3)^3\end{matrix} + NO^3H$$

$$(NO^3)^4\ Th + 2\,H^2O \rightleftarrows Th\begin{matrix}(NO^3)^2\\(OH)^2\end{matrix} + 2\,NO^3H$$

$$(NO^3)^4\ Th + 3\,H^2O \rightleftarrows Th\begin{matrix}(OH)^3\\NO^3\end{matrix} + 3\,NO^3H$$

$$(NO^3)^4\ Th + 4\,H^2O \rightleftarrows Th(OH)^4 + 4\,NO^3H$$

En neutralisant progressivement NO^3H par des quantités connues de soude, et en étudiant les variations de la résistance électrique, nous pourrons connaître les réactions qui se sont produites.

La méthode employée est celle de Kohlrausch. Je rappelle brièvement le principe de cette méthode; l'appareil est disposé de la façon suivante : on a un parallélogramme de résistance, sur l'un des côtés a se trouve une boîte de résistance R ; sur le deuxième côté b du parallélogramme, on place la solution dont on veut mesurer la résistance. Les deux autres côtés c et d du parallélogramme sont constitués par un fil de platine iridié, tendu sur une règle divisée. Les sommets B et D sont reliés à un appareil susceptible de révéler l'existence d'une différence de potentiel entre ces deux points, cet appareil est un téléphone.

Si l'on a la relation :

$$\frac{a}{c} = \frac{b}{d}$$

il n'y a pas de différence de potentiel et le courant ne passe pas.

Si :

$$c = d$$

on a

$$a = b$$

et la résistance donnée par la boîte R est celle de la dissolution.

La dissolution employée est une solution titrée $\frac{N}{50}$; le vase électrolytique renferme 2 électrodes de platine dont la distance est fixe, l'épaisseur de la couche liquide est donc constante.

5^{cm3} de solution titrée de nitrate de thorium $\frac{N}{50}$ sont mis dans un flacon jaugé et portés à 50^{cm3} avec de l'eau distillée. Nous prenons la résistance de cette dissolution en ayant soin de maintenir le vase dans un thermostat dont la température est constante pendant toutes les mesures.

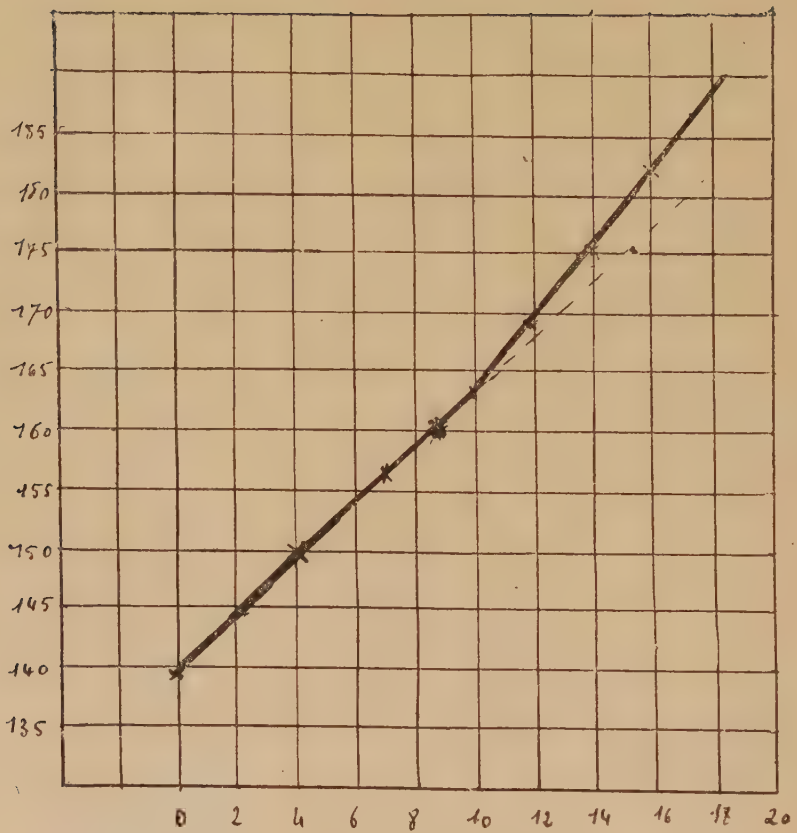
Nous faisons des solutions en ajoutant progressivement à 5^{cm3} de nitrate $\frac{N}{50}$, 4^{cm3}, puis 7^{cm3}, 9^{cm3}, 10^{cm3}, 12^{cm3}, 14^{cm3} et 16^{cm3} de solution titrée de soude $\frac{N}{50}$ et nous prenons les résistances de ces solutions ramenées à 50^{cm3}; chaque mesure est faite immédiatement après la préparation de la liqueur correspondante. Nous obtenons les résultats résumés dans le tableau suivant, qui donne les résistances des solutions fraîchement préparées.

$(NO^3)^4$ Th, $5H^2O$ $\frac{N}{50}$	Na OH $\frac{N}{50}$	résistances (temp^{re} 34°,5)
cm^3	cm^3	ohms
5	0	138
»	4	150
»	7	156
»	9	160
»	10	163
»	12	169
»	14	175
»	16	184

Nous traduisons ces résultats par une courbe en portant en abscisses le nombre de molécules de soude, en ordonnées les résistances. En joignant les points figuratifs, nous obtenons deux droites qui se coupent en un point correspondant à 10 et représentant exactement 2 molécules de Na OH. Il résulte qu'il s'est formé dans l'hydrolyse du nitrate le corps libérant 2 molécules de NO^3H.

L'hydrolyse met donc en évidence l'existence de :

$$Th\begin{cases}(OH)^2\\(NO^3)^2\end{cases}$$

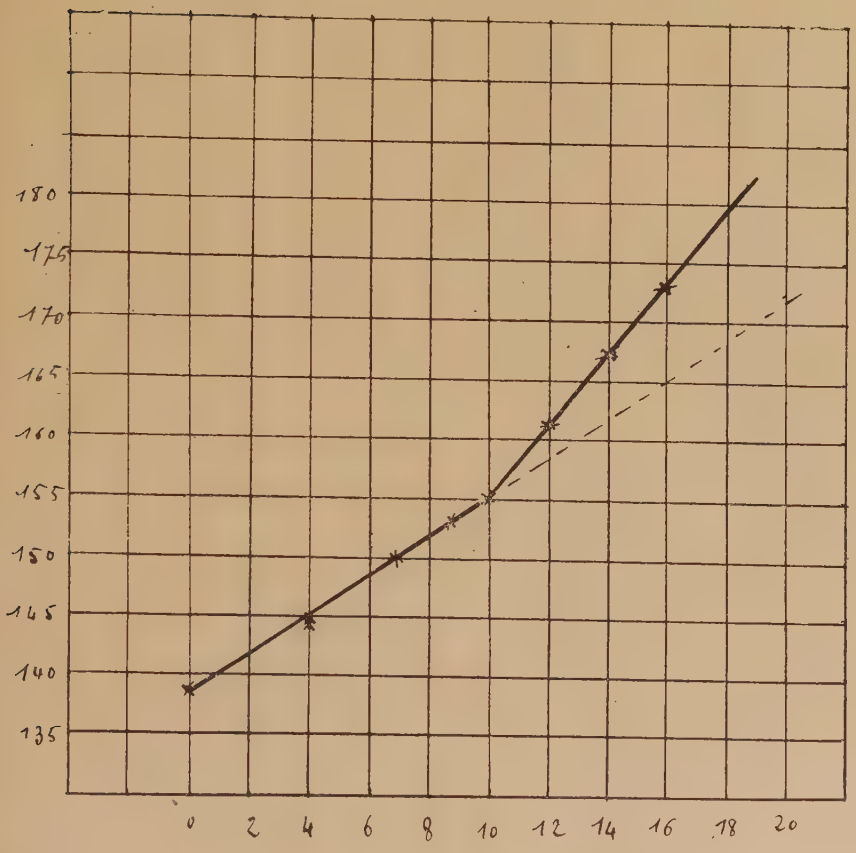


J'ai conservé les solutions ainsi obtenues, et trois mois plus tard j'ai recommencé les mêmes mesures. J'ai obtenu les résultats donnés par le tableau suivant :

$(NO^3)^4$ Th, $5H^2O$ $\frac{N}{50}$	Na OH $\frac{N}{50}$	résistances (temp^{re} 34°,4)
cm^3	cm^3	ohms
5	0	138
»	4	144
»	7	150
»	9	153
»	10	155
»	12	161
»	14	167
»	16	174

La courbe présente encore un point anguleux prouvant, comme dans la première expérience, l'existence du corps.

$$Th\begin{cases}(OH)^2\\(NO^3)^2\end{cases}$$



CHAPITRE IV

Influence des rayons ultra-violets sur l'hydrolyse de $(NO^3)^4$ Th, 5 H^2O.

Lorsqu'on examine le spectre solaire, on découvre : au delà du rouge, une région riche en radiations calorifiques, et au delà du violet, une région riche en radiations d'une activité chimique intense, ce sont les rayons ultra-violets.

MM. D. Berthelot et Gaudechon [1] ont montré dans leur étude sur les rayons ultra-violets que toutes les radiations ont une puissance chimique dont l'activité croît avec la réfrangibilité ; les sources riches en radiations ultra-violettes sont celles qui provoquent rapidement les réactions.

Ces rayons déterminent deux types de réactions : l'un où la lumière se comporte comme catalyseur ou cause provocatrice des réactions ; l'autre où il y a véritablement transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique.

Les réactions du second type s'expliquent par l'hypothèse qu'émet M. Berthelot d'une résonance photochimique : les vibrations des radiations étant justement synchrones des vibrations matérielles qui s'amplifieraient jusqu'à rupture des liaisons chimiques.

Nous avons cherché l'influence de ces radiations sur l'hydrolyse des sels de thorium. Pour cela les rayons ultra-violets ont été produits par une lampe de quartz à vapeur de mercure.

Elle est formée d'un tube légèrement incliné, à l'intérieur duquel on a fait le vide. Elle contient, à l'extrémité inférieure, du mercure mis en relation par un fil métallique

(1) *Revue générale des Sciences*, avril 1911.

avec un pôle du générateur de courant; l'autre extrémité est mise en communication avec le deuxième pôle. On allume l'arc en inclinant la lampe, de manière que des gouttelettes de mercure viennent au contact de l'électrode supérieure. Lorsqu'on abaisse le tube, le courant persiste à travers la vapeur de mercure raréfiée.

La lampe à mercure émet des radiations ultra-violettes intenses, qui seraient absorbées si la lampe était en verre, c'est pour cette raison qu'on la construit en quartz.

Les rayons produits arrivent sur un prisme de quartz à réflexion totale, placé au-dessus de la cuve électrolytique; celle-ci doit contenir des électrodes dont la distance est fixe. Pour cela, l'appareil a été construit de la manière suivante : les électrodes sont des rectangles de platine portés, à l'aide de tiges du même métal, par des godets de verre remplis de mercure; ceux-ci sont fixés par un support et maintenus dans une position invariable.

La conductibilité d'une dissolution saline augmentant avec la température, les mesures ont été faites à température constante. Pour cela, la cuve électrolytique était placée dans un récipient contenant de l'huile de vaseline chauffée à 30°.

J'ai cherché quelle était l'action des rayons ultra-violets sur l'hydrolyse d'une solution titrée de nitrate de thorium. Dans ce but, j'ai fait des mesures comparatives dans des conditions absolument identiques.

1° Je prépare une solution titrée de nitrate de thorium $\frac{N}{100}$ et, 10 minutes après que la solution est faite, j'en mesure la résistance à 30°.

Je fais agir alors les rayons ultra-violets, et 17 minutes après la première mesure je cherche la résistance de la dissolution ; je constate, par d'autres mesures, que l'hydrolyse est terminée.

Voici les résultats obtenus :

température 30°	temps	résistances
	10 minutes	154 ohms
	17	143
	24	143
	8 heures	143

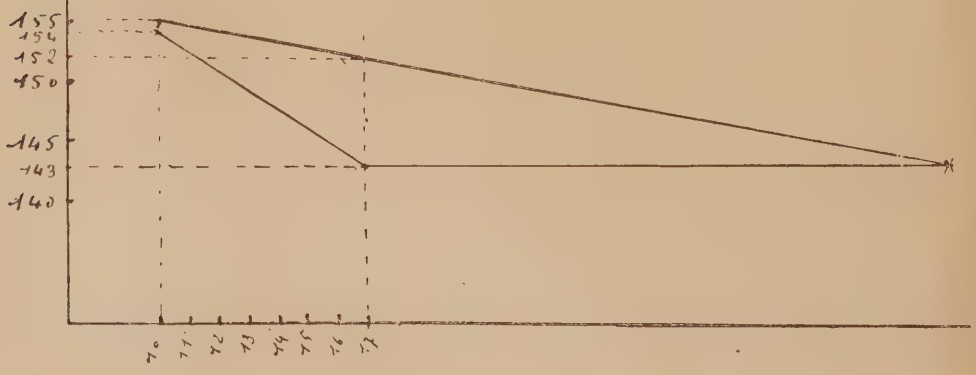
2° Je recommence les mêmes mesures, mais à la lumière solaire.

Je fais une solution $\frac{N}{100}$ de nitrate de thorium, et je mesure à 30° la résistance de cette dissolution 10 minutes après qu'elle a été faite ; je recommence la mesure 17 minutes après la première.

Voici les résultats :

température 30°	temps	résistances
	10 minutes	155 ohms
	17	152

Je traduis ces résultats par un graphique, en portant en abscisses les temps en minutes, et en ordonnées les résistances en ohms. J'obtiens 2 courbes qui indiquent la différence des vitesses de réaction.



Nous tirons de ces observations la conclusion suivante :

Dans les conditions ordinaires, la résistance de la dissolution diminue de :

$$155 - 152 = 3 \text{ ohms}$$

Tandis que, pendant le même temps, sous l'action des rayons ultra-violets, la résistance a diminué de :

$$154 - 143 = 11 \text{ ohms}$$

La vitesse d'hydrolyse, sous l'action des radiations ultra-violettes, est donc plus rapide qu'à la lumière solaire, et elle est environ quatre fois plus grande.

Ce résultat est tout à fait conforme à l'hypothèse émise récemment par M. Jean Perrin, à savoir « que toute réaction chimique est provoquée par une radiation lumineuse ; sa vitesse est déterminée par l'intensité de cette radiation et ne dépend de la température que dans la mesure où cette intensité en dépend ». Nous avons obtenu, en effet, en quelques minutes, à 30°, à la lumière ultra-violette, le corps qui prend naissance en plusieurs jours à 125° dans une enceinte grossièrement opaque.

CONCLUSIONS

En résumé, les conclusions que nous pouvons tirer de notre étude sont les suivantes :

1° Le nitrate neutre et anhydre n'existe pas ; il est possible d'obtenir, suivant les conditions expérimentales, les nitrates à 5, 3 et 2 molécules d'eau et toute une série de nitrates basiques, à savoir :

$(NO^3)^2$ (Th O), 0,5 H^2 O
$[(NO^3)^2$ (Th O)$]^3$, 13 Th O^2, 44 H^2 O
$(NO^3)^2$ (Th O), 10 Th O^2, 7 H^2 O
$(NO^3)^2$ (Th O), 39 Th O^2, 31 H^2 O
$(NO^3)^2$ (Th O), 71 Th O^2, 26 H^2 O

2° La chaleur moyenne de fixation d'une molécule d'eau dégage 5^{cal} 52, cette valeur a été déterminée expérimentalement par des mesures thermochimiques et vérifiée par la formule de Clapeyron ;

3° Dans l'hydrolyse du nitrate de thorium, le seul corps qui se forme est le suivant :

$$Th\begin{cases}(OH)^2\\(NO^3)^2\end{cases}$$

4° Enfin l'hydrolyse est quatre fois plus rapide sous l'influence des radiations ultra-violettes que dans les conditions ordinaires.

Vu et approuvé :
Besançon, le 30 juillet 1919.
Pour le Doyen,
L'Assesseur :
ANDRADE

Vu et permis d'imprimer :
Besançon, le 16 septembre 1919.
Pour le Recteur,
Le Vice-Président
du Conseil de l'Université :
E. FOURNIER.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La Phosphorescence

Vu et approuvé :
Besançon, le 30 juillet 1919.
Pour le Doyen,
L'Assesseur :
ANDRADE.

Vu et permis d'imprimer :
Besançon, le 16 septembre 1919.
Pour le Recteur,
Le Vice-Président
du Conseil de l'Université :
E. FOURNIER.

BESANÇON. — IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND.